

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003368

International filing date: 01 March 2005 (01.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-056426
Filing date: 01 March 2004 (01.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

12.4.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 日
Date of Application:

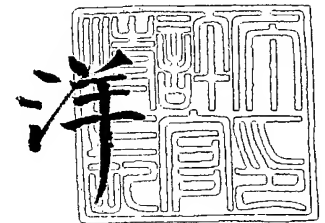
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 6 4 2 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 5 6 4 2 6]

出 願 人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 X1040115
【提出日】 平成16年 3月 1日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 18/80
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株
 式会社内
 【氏名】 朝比奈 芳幸
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株
 式会社内
 【氏名】 山内 理計
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株
 式会社内
 【氏名】 片川 洋徳
【特許出願人】
 【識別番号】 303046314
 【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
 【代表者】 藤原 健嗣
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 228095
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記構造式 (1) で表され、かつ、ジイソシアネート濃度 3 % 以下、ポリオール成分濃度が 1 ~ 50 質量% であるポリイソシアネート組成物。

$R-(NCO)_n \cdots$ 式 (1)

R: 脂肪族ジイソシアネート群、脂環族ジイソシアネート群、ポリオール群のそれぞれの群から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物から誘導されたイソシアネート基を除く残基であり、ジイソシアネートとポリオールとがアロファネート結合および/またはウレタン結合を介して結合されており、脂肪族ジイソシアネート成分/脂環族ジイソシアネート成分 = 95/5 から 50/50 (質量比) である。

n: 3 から 20。

【請求項 2】

ポリオールの水酸基平均数が 2 から 8 であることを特徴とする請求項 1 記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項 3】

n が 4 から 20 であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項 4】

イソシアヌレート基を含むことを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項 5】

請求項 1、2、3 または 4 記載のポリイソシアネート組成物のイソシアネート基がブロック剤で封鎖されたことを特徴とするブロックポリイソシアネート。

【請求項 6】

ポリオール群の平均分子量が 500 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のブロックポリイソシアネート。

【請求項 7】

脂肪族ジイソシアネート群、脂環族ジイソシアネート群、ポリオール群の各群から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物を反応後、前記ジイソシアネートを除去することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。

【請求項 8】

上記反応が、イソシアヌレート化反応であることを特徴とする請求項 6 記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】（ブロック）ポリイソシアネート組成物。

【技術分野】

【0001】

本発明は硬化性と乾燥性に優れた（ブロック）ポリイソシアネート組成物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイソシアネートを硬化剤としたウレタン系塗料組成物はその塗膜の耐薬品性、かとう性などが優れている。特に、脂肪族、脂環族ジイソシアネートから得られるポリイソシアネートを使用した場合、更に耐候性が優れるため、その使用は常温硬化性の2液ウレタン塗料、熱硬化性の1液ウレタン塗料の形態で、建築、重防食、自動車、工業用及びそれらの補修など多岐にわたっている。

特に、脂肪族ジイソシアネートであるヘキサメチレンジイソシアネート（以下HDIと言う）、脂環族ジイソシアネートであるイソホロンジイソシアネート（以下IPDIと言う）から得られるポリイソシアネートは工業的入手のし易さから多用されている。そして、HDIとIPDIはそれぞれ異なる特徴を有している。HDIは2つの1級のイソシアネート基を有するため反応性が高く、イソシアネート基間に6つのメチレン基を有するためかとう性に優れている。その半面、高い塗膜硬度を達成することが難しい場合がある。一方、IPDIの2つのイソシアネート基は1級と2級であり、高い反応性を達成することが難しい場合があるが、イソシアネート基間に環構造を有するため、得られる塗膜硬度は高く、乾燥性に優れている。

【0003】

上記のHDIの反応性とIPDIの乾燥性とを兼ね備えたポリイソシアネートが切望されている。これに関するいくつかの提案がある。HDIプレポリマーとIPDIプレポリマーを混合したポリイソシアネート組成物（特許文献1，2参照）が開示されている。この技術はそれぞれのイソシアネートプレポリマーが分子が単独で存在しているため、例えば、IPDIプレポリマーの低反応性を克服することは難しかった。HDIとIPDIから得られるビウレット型ポリイソシアネート（特許文献3参照）、HDIとIPDIから得られるイソシアヌレート型ポリイソシアネート（特許文献4参照）、モノアルコールで変性されたHDIと脂環族ジイソシアネートから得られるイソシアヌレート型ポリイソシアネート（特許文献5参照）などが開示されている。これらはともにポリイソシアネートにHDIとIPDIを共に分子内に組み込んだ技術である。しかし、更なる架橋性の向上が求められていた。

【0004】

一方、HDIとポリオールから誘導された、イソシアネート基平均数の高いポリイソシアネート（特許文献7参照）が開示されている。ポリイソシアネートの架橋性は高められたが、加えて高い塗膜硬度達成が望まれていた。

【特許文献1】特表平6-510087号公報

【特許文献2】特開2002-293873号公報

【特許文献3】特公平4-71908号公報

【特許文献4】特開昭57-78460号公報

【特許文献5】USP第5258482号公報

【特許文献6】特開平6-312969号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、脂肪族ジイソシアネート、特にHDIと脂環族ジイソシアネート特にIPDIから誘導される、反応性と乾燥性にともに優れたポリイソシアネート組成物、その製法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート及びポリオールをウレタン変性前、ウレタン変性後または変性中にイソシアヌレート化反応を行うことにより、得られるポリイソシアネート組成物がその目的を達成することを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0007】

即ち、本発明は下記の通りである。

1. 下記構造式(1)で表され、かつ、ジイソシアネート濃度3%以下、ポリオール成分濃度が1~50質量%であるポリイソシアネート組成物。

$R-(NCO)_n$ ・・・式(1)

R: 脂肪族ジイソシアネート群、脂環族ジイソシアネート群、ポリオール群のそれぞれの群から選ばれる少なくとも1種以上の化合物から誘導されたイソシアネート基を除く残基であり、ジイソシアネートとポリオールとがアロファネート結合および/またはウレタン結合を介して結合されており、脂肪族ジイソシアネート成分/脂環族ジイソシアネート成分=95/5から50/50(質量比)。

n: 3から20。

【0008】

2. ポリオールの水酸基平均数が2から8であることを特徴とする1. のポリイソシアネート組成物。

3. nが4から20であることを特徴とする1. または2. のポリイソシアネート組成物。

4. イソシアヌレート基を含むことを特徴とする1.、2. または3. のポリイソシアネート組成物。

5. 1.、2.、3. または4. のポリイソシアネート組成物のイソシアネート基がブロック剤で封鎖されたことを特徴とするブロックポリイソシアネート。

【0009】

6. 脂肪族ジイソシアネート群、脂環族ジイソシアネート群、ポリオール群の各群から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を反応後、前記ジイソシアネートを除去することを特徴とする1. から4. のポリイソシアネート組成物の製造方法。

7. 上記反応が、イソシアヌレート化反応であることを特徴とする6. 記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明のポリイソシアネート組成物は架橋性に優れ、高塗膜硬度を達成できる、耐候性に優れたウレタン塗膜を形成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明について、特にその好ましい形態を中心に、詳述する。

本発明のポリイソシアネート組成物に用いる脂肪族ジイソシアネートとしては、炭素数4~30のものが好ましく、例えば、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ペンタメチレン-1, 5-ジイソシアネート、HDI、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどがあり、なかでも、工業的入手のしやすさからHDIが好ましい。

本発明に用いる脂環族ジイソシアネートとしては炭素数8~30のものが好ましく、IPDI、1, 3-ビス(イソシアナートメチル)-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどがある。なかでも、耐候性、工業的入手の容易さから、IPDIが好ましい。

【0012】

本発明に使用するポリオールとしては、分子量500未満の低分子量ポリオールと分子量500以上の高分子量ポリオールがある。低分子量ポリオールとしてはジオール類、トリオール類、テトラオール類などがある。ジオール類としては例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 2-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 3-ジメチル-2, 3-ブタンジオール、2-エチル-ヘキサジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 2-デカンジオール、2, 2, 4-トリメチルペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールなどがあり、トリオール類としては、例えばグリセリン、トリメチロールプロパンなどがあり、テトラオール類としては、例えばペンタエリトリールなどがある。

【0013】

高分子量ポリオールとしてはポリエステル、ポリエーテル、アクリル、ポリオレフィンなどがある。

ポリエステルポリオールとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のカルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独または混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの群から選ばれた多価アルコールの単独または混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール及び例えばε-カプロラク톤を多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類等が挙げられる。これらのポリエステルポリオールは芳香族ジイソシアネート、脂肪族、脂環族ジイソシアネート及びこれらから得られるポリイソシアネートで変換することができる。この場合、特に脂肪族、脂環族ジイソシアネート及びこれらから得られるポリイソシアネートが耐候性、耐黄変性などから好ましい。

【0014】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、多価ヒドロキシ化合物の単独または混合物に、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどの水酸化物、アルコラート、アルキルアミンなどの強塩基性触媒、金属ポルフィリン、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体などの複合金属シアン化合物錯体などを使用して、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシドなどのアルキレンオキシドの単独または混合物を多価ヒドロキシ化合物にランダムあるいはブロック付加して得られるポリエーテルポリオール類、更にエチレンジアミン類等のポリアミン化合物にアルキレンオキシドを反応させて得られるポリエーテルポリオール類及び、これらポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオール類等が含まれる。

【0015】

前記多価ヒドロキシ化合物としては、

(1) 例えばジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなど

(2) 例えばエリトリール、D-トレイトール、L-アラビニトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトール、ラムニトール等糖アルコール系化合物

(3) 例えばアラビノース、リボース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、ソルボース、ラムノース、フコース、リボデソース等の単糖類

(4) 例えばトレハロース、ショ糖、マルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラ

クトース、メリビオースなどの二糖類

(5) 例えばラフィノース、ゲンチアノース、メレチトースなどの三糖類

(6) 例えばスタキオースなどの四糖類

などがある。

【0016】

アクリルポリオールとしては、例えば、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つアクリル酸エステル、またはグリセリンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステルの群から選ばれた単独または混合物とアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-4-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つメタクリル酸エステル、またはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-ヘキシル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステルの群から選ばれた単独または混合物を用い、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等の不飽和アミド、及びメタクリル酸グリシジル、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、フマル酸ジブチル等のその他の重合性モノマーの群から選ばれた単独または混合物の存在下、あるいは非存在下において重合させて得られるアクリルポリオールが挙げられる。

【0017】

ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、水酸基を2個以上有するポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソプレン、水素添加ポリイソプレンなどが挙げられる。ポリオールの統計的1分子が持つ水酸基数（以下、水酸基平均数と言う）は2から8である。水酸基平均数が2未満であると、本発明のnの範囲が得られず、硬化性が低下する。

また、8を超えると、得られるポリイソシアネート組成物の粘度が非常に高くなるか、この粘度を低下させるためにポリオールの分子量を大きくすると、これで得られたポリイソシアネート組成物で形成した塗膜の硬度の低下を招く場合がある。

好ましいポリオールの例としては、前記の低分子量ポリオール及びこの低分子量ポリオールにε-カプロラク톤を開環重合して得られるポリカプロラクトンポリオールである。低分子量ポリオール、特にトリオールは高い塗膜硬度を得るために好ましい。

【0018】

本発明のポリイソシアネート組成物は脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートとポリオールを反応させることを特徴として誘導される。ジイソシアネートのイソシアネート基とポリオールの水酸基のウレタン化反応及び、イソシアヌレート化反応の両者を併用することが好ましい。イソシアヌレート化反応後、前記ポリオールを添加し、ウレタン化反応、イソシアヌレート化反応を行うこともできるが、好ましくはウレタン化反応後、イソシアヌレート化反応を行うことが、イソシアネート基平均数を高めるために好ましい。イソシアヌレート化反応により、その前に形成されたウレタン結合の一部またはすべてはアロファネート結合となる。イソシアヌレート化反応を行わず、アロファネート化反応を行った場合もある程度の性能を得ることができるものの、得られるポリイソシアネート組成物のイソシアネート基平均数、これを硬化剤とした塗膜硬度を得ることが難しい場合がある。

【0019】

この様に、反応性の異なる少なくとも2種以上のジイソシアネートとポリオールを原料として、少なくとも2つの異なる反応、好ましくは、イソシアヌレート化反応に加えて、ウレタン化反応またはアロファネート化反応の結果得られるポリイソシアネート組成物は

架橋性が高く、これを硬化剤とした塗膜の硬度が高いことは驚くべきことであった。

前記のジイソシアネートとポリオールを反応させる場合のジイソシアネートとポリオールの比率は、好ましくはイソシアネート基／水酸基の当量比が5～50、より好ましくは5～20である。5未満であると、得られるポリイソシアネート組成物の粘度が高くなりやすく、50を越えると、ポリイソシアネート組成物のイソシアネート基平均数の増加が難しい場合がある。反応温度は、好ましくは50～200℃、より好ましくは50～150℃である。50℃未満では、反応が進み難く、200℃を越えると製品の着色など好ましくない副反応が生じる場合がある。

【0020】

水酸基の1部またはすべてが反応した後または反応と同時に、イソシアネート基3個から構成される、イソシアヌレート基を形成するイソシアヌレート化反応を行うことが好ましい。このイソシアヌレート化反応を行わない場合、これにより得られたポリイソシアネートを使用して得られる塗膜の硬度が低下する場合がある。イソシアヌレート化の反応温度は、好ましくは50～200℃、より好ましくは50～150℃である。50℃未満では、反応が進み難く、200℃を越えると製品の着色など好ましくない副反応が生じる場合がある。

【0021】

この際に使用するイソシアヌレート化触媒としては、例えば一般に塩基性を有するものが好ましく、(1)例えばテトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシドや例えば酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩、(2)例えばトリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム等のヒドロキシアルキルアンモニウムのハイドロオキシドや例えば酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩、(3)酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸の例えば錫、亜鉛、鉛等のアルカリ金属塩、(4)例えばナトリウム、カリウム等の金属アルコラート、(5)例えばヘキサメチルジシラゼン等のアミノシリル基含有化合物、(6)マンニツヒ塩基類、(7)第3級アミン類とエポキシ化合物との併用、(8)例えばトリブチルホスフィン等の燐系化合物等がある。これらは反応終了させるために、触媒を中和する例えばリン酸、酸性リン酸エステルなどの酸性物質、熱分解、化学分解等により不活性化することができる。

【0022】

ポリイソシアネート組成物の収率は10～70質量%の範囲から選択される。高い収率で得られるポリイソシアネート組成物の粘度が高くなる。

反応終了後、未反応ジイソシアネートモノマーは薄膜蒸発缶、抽出などにより除去され、実質的に未反応ジイソシアネートモノマーを含まない。得られたポリイソシアネート組成物中の未反応ジイソシアネート濃度は3質量%以下、好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下である。未反応ジイソシアネート濃度が3質量%を越えると、ポリイソシアネート組成物の硬化性が低下する場合がある。

【0023】

本発明のポリイソシアネート組成物を構成する、脂肪族ジイソシアネート成分と脂環族ジイソシアネート成分の質量比率は95:5～50:50であり、好ましくは90:10～50:50である。前期比が95:5未満であると、これにより得られる塗膜の硬度が得られにくくなる場合があり、50:50を越えると、ポリイソシアネート組成物の粘度が高くなる。

本発明のポリイソシアネート組成物のイソシアネート基平均数 n は3から20であり、好ましくは、4から20である。前記値が3未満の場合は、ポリイソシアネート組成物の硬化性が低下し、20を超えると、得られる塗膜の伸びなどが低下する場合がある。4以上だとより優れた硬化性を得ることができる。

【0024】

イソシアネート基濃度は3～22質量%が好ましい。3質量%未満の場合は、形成され

た塗膜中のウレタン結合濃度が低下しやすく、かとう性が低下する場合があります、22質量%を越える場合、イソシアネート基平均数の増加がし難く、硬化性が劣る場合があります。

数平均分子量は700~3000が好ましく、700未満ではイソシアネート基平均数が低下しやすく、3000を超えるとイソシアネート基濃度が低下しやすい。

本発明のポリイソシアネート組成物の25℃における粘度は10000~100000 mPa・sが好ましい。10000 mPa・s未満の場合は、結果的にイソシアネート基平均数が低下しやすく、100000 mPa・sを越える場合は得られる塗膜外観が低下する場合があります。

【0025】

本発明のポリイソシアネート組成物中のポリオール成分濃度は1~50質量%が好ましい。1質量%未満であると、イソシアネート基平均数が低下しやすく、50質量%を超えると、イソシアネート基濃度が低下しやすい。

本発明のポリイソシアネートはそのイソシアネート基の一部またはすべてをブロック剤で封鎖し、ブロックポリイソシアネートとしても使用できる。

【0026】

この場合に使用されるブロック剤としては、活性水素を分子内に1個有する化合物が好ましく、例えば、アルコール系、アルキルフェノール系、フェノール系、活性メチレン、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系、ピラゾール系化合物等がある。より具体的なブロック化剤の例を下記に示す。

(1) メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールなどのアルコール類

(2) アルキルフェノール系；炭素原子数4以上のアルキル基を置換基として有するモノおよびジアルキルフェノール類であって、例えばn-プロピルフェノール、i-プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、sec-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、n-ヘキシルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、n-オクチルフェノール、n-ノニルフェノール等のモノアルキルフェノール類、ジ-n-プロピルフェノール、ジイソプロピルフェノール、イソプロピルクレゾール、ジ-n-ブチルフェノール、ジ-t-ブチルフェノール、ジ-sec-ブチルフェノール、ジ-n-オクチルフェノール、ジ-2-エチルヘキシルフェノール、ジ-n-ノニルフェノール等のジアルキルフェノール類

【0027】

(3) フェノール系；フェノール、クレゾール、エチルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル等

(4) 活性メチレン系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等

(5) メルカプタン系；ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等

(6) 酸アミド系；アセトアニリド、酢酸アミド、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム等

(7) 酸イミド系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等

(8) イミダゾール系；イミダゾール、2-メチルイミダゾール等

(9) 尿素系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等

(10) オキシム系；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等

(11) アミン系；ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルエチルアミン等

(12) イミン系；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等

(13) ピラゾール系；ピラゾール、3-メチルピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール等がある。

【0028】

好ましいブロック剤は、アルコール系、オキシム系、酸アミド系、活性メチレン系から選ばれる少なくとも1種である。

ポリイソシアネート組成物とブロック剤とのブロック化反応は溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いる場合、イソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いる必要がある。

ブロック化反応に際して、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩及び3級アミン系化合物、ナトリウムなどのアルカリ金属のアルコール等を触媒として用いてもよい。

反応は、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましく、より好ましくは $30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。 150°C を越える温度では副反応を起こす可能性があり、他方、 -20°C 未満になると反応速度が小さくなりやすい。

【0029】

本発明のポリイソシアネート組成物は、イソシアネート基と反応性を有する活性水素を分子内に2個以上有する化合物と混合され、塗料組成物の主成分を構成する。ポリイソシアネート組成物はこの活性水素含有化合物と反応して、架橋塗膜を形成することができる。

前記の活性水素を2個以上有する化合物とは、例えばポリオール、ポリアミン、ポリチオールなどがあり、多くの場合、ポリオールが使用される。このポリオールの例としては、前記の高分子量ポリオール以外に、フッ素ポリオールがある。フッ素ポリオールは分子内にフッ素を含むポリオールであり、例えば特開昭57-34107号公報、特開昭61-275311号公報で開示されているフルオロオレフィン、シクロビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、モノカルボン酸ビニルエステル等の共重合体がある。前記ポリオールの水酸基価は $30 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、酸価 $0 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ の中から選択される。

【0030】

好ましいポリオールはアクリルポリオール、ポリエステルポリオールである。

必要に応じて、完全アルキル型、メチロール基型アルキル、イミノ基型アルキル等のメラミン系硬化剤を添加することができる。

また、用途、目的に応じて各種溶剤、添加剤を用いることができる。溶剤としては例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸セロソルブなどのエステル類、ブタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、などの群から目的及び用途に応じて適宜選択して使用することができる。これらの溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0031】

また、必要に応じて、酸化防止剤例えばヒンダードフェノール等、紫外線吸収剤例えばベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン等、顔料例えば、酸化チタン、カーボンブラック、インジゴ、キナクリドン、パールマイカ等、金属粉顔料例えばアルミ等、レオロジーコントロール剤例えばヒドロキシエチルセルロース、尿素化合物、マイクロゲル等、硬化促進剤例えば、錫化合物、亜鉛化合物、アミン化合物等を添加してもよい。

【0032】

この様に調整された塗料組成物はロール塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装、静電塗装、ベル塗装などにより、鋼板、表面処理鋼板などの金属及びプラスチック、無機材料などの素材にプライマーまたは上中塗りとして、防錆鋼板を含むプレコートメタル、自動車塗装などに美粧性、耐候性、耐酸性、防錆性、耐チップング性などを付与するために有用である。また、接着剤、粘着剤、エラストマー、フォーム、表面処理剤などのウレタン原料としても有用である。

【実施例】

【0033】

以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。部はすべて質量部である。

(数平均分子量の測定)

数平均分子量は下記の装置を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフ (以下GPC という) 測定によるポリスチレン基準の数平均分子量である。

装置: 東ソー (株) HLC-802A (商品名)

カラム: 東ソー (株) G1000HXL (商品名) × 1本

G2000HXL (商品名) × 1本

G3000HXL (商品名) × 1本

キャリアー: テトラヒドロフラン

検出方法: 示差屈折計

【0034】

(未反応ジイソシアネートモノマー濃度)

前記GPC測定で得られる未反応ジイソシアネート相当の分子量 (例えばHDIであれば168) のピーク面積%をその質量濃度として表した。

(脂環族ジイソシアネート3量体濃度)

前記GPC測定で得られる脂環族ジイソシアネート3量体相当の分子量 (例えばIPDIであれば667) のピーク面積%をその濃度として表した。

(粘度の測定)

E型粘度計 (トキメック社製VISCONIC ED型 (商品名)) を用いて、25℃で測定した。

【0035】

(アロファネート基、イソシアヌレート基)

Bruker社製FT-NMR DPX-400 (商品名) を用いた、プロトン核磁気共鳴スペクトルの測定から、アロファネート結合、イソシアヌレート結合の存在を確認した。

(ゲル分率)

硬化塗膜を、アセトン中に20℃、24時間浸漬後、未溶解部質量の浸漬前質量に対する値を計算し、90%未満の場合は×、90%以上の場合は○で表した。

(塗膜硬度)

ケーニッヒ硬度計 (BYK Gardner社のPendulum hardness tester (商品名)) を用いて、測定温度20℃、塗膜膜厚40μmで測定した。ケーニッヒ硬度が50未満の場合は×、50以上の場合は○で表した。

【0036】

(実施例1)

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI 700部、IPDI 300部、3価アルコールであるポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール「プラクセル303」(ダイセル化学の商品名 分子量300) 30部を仕込み、攪拌下反応器内温度を90℃1時間保持しウレタン化反応を行った。その後反応器内温度を80℃に保持し、イソシアヌレート化触媒テトラメチルアンモニウムカプリエートを加え、収率が42%になった時点で燐酸を添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDI、IPDIを除去した。得られたポリイソシアネートの25℃における粘度は28000mPa・s、イソシアネート基含有量は15.1質量%、ジイソシアネートモノマー濃度は0.3質量%、数平均分子量は890、イソシアネート官能平均数は4.0、HDI成分/IPDI成分の質量比は77/23であった。アロファネート基、イソシアヌレート基の存在を確認した。

【0037】

(実施例2-5)

表1に示す以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0038】

(比較例1-2)

表 1 に示す以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

【0039】

(参考例 1-5)

アクリルポリオール (アクゾノーベル社の商品名「SETALUX 1767」、樹脂分濃度 65%, 水酸基価 150 mg KOH/樹脂 g) と実施例 1-5 で得られたポリイソシアネート組成物を用いて、イソシアネート基/水酸基の当量比 1.0 で塗料配合し、70℃、30 分パスで硬化し、ゲル分率、塗膜硬度を評価した。

【0040】

(比較参考例 1-4)

表 2 に示す硬化剤を用いた以外は参考例 1 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

【0041】

【表1】

ポリイソシアネート物性																
仕込み原料 (質量部)				反応条件		ポリイソシアネート物性										
	HDI		IPDI	アル コール	NCO/OH 当量比	温度 ℃	時間 Hr	HDI /IPDI	NCO 官能 基数	Mn	[NCO] 質量%	粘度 Pas/25℃	収率 質量%	DI 質量%	ポリ オール 成分濃度 質量%	アロファネート 結合/ イソシアヌレー ト結合
実施例 - 1	700	300		P303 30	37	90 80	1 2	77/23	4.0	890	15.1	28	42	0.3	6.9	有り /有り
- 2	800	200		P303 75	15	90 80	1 3	84/16	5.6	1350	17.6	91	46	0.3	15	有り /有り
- 3	600	400		P303 75	14	90 80	1 3	70/30	5.4	1300	17.5	140	33	0.3	21	有り /有り
- 4	700	300		TMP 35	15	90 80	1 3	77/23	5.1	1190	18.0	240	30	0.3	11	有り /有り
- 5	700	300		TMP 17	29	90 80	1 3	79/21	4.2	890	19.6	50	39	0.3	4.3	有り /有り
比較例 - 1	700	300		なし	-	80	2	75/25	3.3	660	21.0	16.5	37	0.3	0	無し /有り
- 2	1000	なし		P303 100	12	90 80	1 3	100/0	7.6	1820	17.5	31	63	0.3	14	有り /有り

ポリイソシアネートの商品名「グラクナル 303」、分子量 300、トリオール

* P303: ポリエステル系ポリオール (ダイセル化学の商品名「プラクセル 303」、分子量 300、トリオール)

* TMP: トリメチロールプロパン

* HDI/IPDI: ポリイソシアネートを構成する HDI 成分と IPDI 成分の質量比

* NCO 官能基数: イソシアネート基平均数

* Mn: 数平均分子量

* [NCO]: イソシアネート基濃度

* DI: ジイソシアネートモノマー

【表 2】

	硬化剤	塗膜評価	
		ゲル分率	塗膜硬度
参考例-1	実施例-1	○	○
-2	実施例-2	○	○
-3	実施例-3	○	○
-4	実施例-4	○	○
-5	実施例-5	○	○
比較参考例-1	比較例-1	×	○
-2	比較例-2	○	×
-3	TPA	×	×
-4	TPA/T-1890 =5/5 (質量比)	×	○

* TPA: 旭化成ケミカルズの商品名、HD I系イソシアヌレート型ポリイソシアネート
イソシアネート基平均数 3.2

* T1890: デグサ社の商品名、IPDI系イソシアヌレート型ポリイソシアネート
イソシアネート基平均数 3.1

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明の（ブロック）ポリイソシアネート組成物は高度な硬化性、塗膜硬度を達成することができ、塗料、接着剤などの分野で好適に利用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

【解決手段】 下記構造式(1)で表され、かつ、ジイソシアネート濃度3%以下、ポリオール成分濃度が1～50質量%であるポリイソシアネート組成物。

$R-(NCO)_n$ ・・・式(1)

R: 脂肪族ジイソシアネート群、脂環族ジイソシアネート群、ポリオール群のそれぞれの群から選ばれる少なくとも1種以上の化合物から誘導されたイソシアネート基を除く残基であり、ジイソシアネートとポリオールとがアロファネート結合および/またはウレタン結合を介して結合されており、脂肪族ジイソシアネート成分/脂環族ジイソシアネート成分=95/5から50/50(質量比)、ポリオール成分が1～50質量%である。

n: 3から20。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 6 4 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社